BEST AVAILABLE COPY

(19)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2004014666 A

(43) Date of publication of application: 15.01.04

(51) Int. CI

H01G 9/035

(21) Application number: 2002163936

(22) Date of filing: 05.06.02

(71) Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(72) Inventor:

MATSUURA HIROYUKI **TSUBAKI YUICHIRO NAGARA HISAO NITTA YUKIHIRO**

(54) ELECTROLYTE FOR DRIVING ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ELECTROLYTIC CAPACITOR **USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic capacitor having low impedance and high temperature life performance by making electrical conductivity high by water and suppressing deterioration in hydration of COPYRIGHT: (C)2004,JPO electrode foil.

SOLUTION: In electrolyte for driving electrolytic capacitor, water is made to be a main solvent, an electrolytic acid component is set to be carboxylic acid and/or inorganic acid, and a base component is set to be ammonia. A basic compound except for ammonia is added. Thus, electrolyte for driving electrolytic capacitor, in which pH of electrolyte at 30°C is controlled to 6.0 to 8.5 is obtained.

(19) 日本国特許厅(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-14666 (P2004-14666A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

e?

FI

テーマコード (参考)

HO1G 9/035

HO1G 9/02 311

審査請求 未請求 請求項の数 6 〇L (全 9 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2002-163936 (P2002-163936)

平成14年6月5日 (2002.6.5)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

(72) 発明者 松浦 裕之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

(72) 発明者 椿 雄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサ

(57)【要約】

【課題】水による高電気伝導度化、さらに電極箔の水和 劣化抑制により、低インピーダンスと高温寿命性能を有 する電解コンデンサを提供することを目的とする。

【解決手段】水を主溶媒とし、電解質の酸成分をカルボン酸および/または無機酸とし、塩基成分をアンモニアとした電解コンデンサ駆動用電解液において、アンモニア以外の塩基性化合物を添加することにより30℃での電解液のpHを6.0~8.5に制御した電解コンデンサ駆動用電解液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

水を主溶媒とし、電解質の酸成分をカルボン酸および/ または無機酸とし、塩基成分をアンモニアとした電解コ ンデンサ駆動用電解液において、アンモニア以外の塩基 性化合物を添加することにより30℃での電解液のpH を6.0~8.5にした電解コンデンサ駆動用電解液。

1

【請求項2】

アンモニア以外の塩基性化合物がアンモニウム化合物、 アミン化合物、イミダゾリニウム化合物、ピリジニウム 化合物、アルカリ金属化合物より選ばれる一種以上の化 合物である請求項1に記載の電解コンデンサ駆動用電解 液。

【請求項3】

アンモニア以外の塩基性化合物がヒドロキシアンモニウ ム、ジヒドロキシアンモニウム、メチルアミン、エチル アミン、エタノールアミン、ヒドロキシメチルアミノメ タン、ジヒドロキシメチルアミノメタン、トリスヒドロ キシメチルアミノメタン、トリスヒドロキシエチルアミ ノメタン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノ ールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ト リエタノールアミン、テトラメチルアンモニウム、1. 2, 3, 4ーテトラメチルイミダゾリニウム、1ーメチ ルピリジニウムより選ばれる一種以上の化合物である請 求項1に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項4】

カルボン酸が蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、蓚酸、 コハク酸、マロン酸、アジピン酸、安息香酸、サリチル 酸、p-ニトロ安息香酸、グルタル酸、アゼライン酸、 エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ト リメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、 1. 7ーオクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカル ボン酸、セバシン酸より選ばれる一種以上の化合物であ る請求項1に記載の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項5】

無機酸が燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、硼酸、スルファミン 酸より選ばれる一種以上の化合物である請求項1に記載 の電解コンデンサ駆動用電解液。

【請求項6】

イソブチレンイソプレンラバー、エチレンプロピレンタ ーポリマーおよびそれらの混合物よりなり、かつ任意の 部位の硬度が65~100IRHD(国際ゴム硬さ単 位)である封口材と、請求項1~5のいずれか一つに記 載の電解コンデンサ駆動用電解液を備えた電解コンデン

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、水による高電気伝導度化、さらに電極箔の水

有する電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた 電解コンデンサに関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来における低インピーダンス用の電解コンデンサ駆動 用電解液(以下、電解液という)としては、γーブチロ ラクトンを溶媒とし、フタル酸やマレイン酸の四級アン モニウム塩を電解質とする高電気伝導度で高温安定な電 解液が用いられてきた。さらに近年、エチレングリコー 10 ルと水を溶媒とした電解液が注目を集めてきている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ソーブチロラクトンからなる溶媒にフタ ル酸四級アンモニウム塩を電解質として用いた電解液で は、湿度の高い雰囲気下で連続通電した場合に陰極部で 強アルカリ成分が生成し、封口部分を侵食することでコ ンデンサ外部に漏出する問題がある。さらにエチレング リコールと水を溶媒とした電解液では、高電気伝導度が 期待されるものの高温環境下で水がアルミニウム電極と 水和反応を起こすために特性劣化が激しくなり、要求性 能を満足できないといった問題点があった。

[0004]

30

【課題を解決するための手段】

. 上記課題を解決するために本発明の請求項1に記載の発 明は、水を主溶媒とし、電解質の酸成分をカルボン酸お よび/または無機酸とし、塩基成分をアンモニアとした 電解コンデンサ駆動用電解液において、アンモニア以外 の塩基性化合物を添加することにより30℃での電解液 のpHを6.0~8.5にした構成の電解コンデンサ駆 動用電解液というものである。これにより、アンモニア 以外の塩基性化合物を電解液に添加し、pHを6.0~ 8. 5に調整することで、アルミニウム電極箔の水和劣 化を抑制することが可能となるという作用効果を有す る。通常、水を含有する電解液を用いたアルミニウム電 解コンデンサは高温環境下では水とアルミニウムが激し く反応し、ガス発生により安全弁が作動する不具合が発 生する。さらに、高温では溶質に用いているアンモニア が選択的に蒸散し、電解液のpHが酸性を呈することで アルミニウムの溶解反応が激しくなる。そこで本発明は 電解液にアンモニア以外の塩基性化合物を添加し、30 ℃での電解液のpHを6.0~8.5に制御すること で、高温環境下で電解液のpHを中性領域で安定させ、 アルミニウムの溶解反応を抑制することを可能としたも のである。なお、pHを8.5より上のアルカリ領域に した場合、アルカリによりアルミニウムの溶解反応が進 行するためpHの上限は8.5であることが必要であ る。

[0005]

本発明の請求項2に記載の発明は、特に、アンモニア以 和劣化抑制により、低インピーダンスと高温寿命性能を 50 外の塩基性化合物がアンモニウム化合物、アミン化合

物、イミダゾリニウム化合物、ピリジニウム化合物、アルカリ金属化合物より選ばれる一種以上の化合物である構成としたものである。これにより、上記塩基性化合物はアンモニアよりも熱的に安定であるために高温での蒸散が少なく、電解液のpHが酸性を呈することを抑制することができるという作用効果を有する。また、添加する量としては、電解液中に含まれる水素イオン濃度に応じて、30℃でのpHが6.0~8.5に相当する範囲内で調整することが可能である。

[0006]

本発明の請求項3に記載の発明は、特に、アンモニア以 外の塩基性化合物がヒドロキシアンモニウム、ジヒドロ キシアンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、エタ ノールアミン、ヒドロキシメチルアミノメタン、ジヒド ロキシメチルアミノメタン、トリスヒドロキシメチルア ミノメタン、トリスヒドロキシエチルアミノメタン、ジ メチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、 トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノール アミン、テトラメチルアンモニウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1-メチルピリジニウ ムより選ばれる一種以上の化合物である構成としたもの である。これにより、上記塩基性化合物はアンモニアよ りも熱的に安定であるために高温での蒸散が少なく、電 解液の p Hが酸性を呈することを抑制することができる という作用効果を有する。また、添加する量としては、 電解液中に含まれる水素イオン濃度に応じて、30℃で のpHが6.0~8.5に相当する範囲内で調整するこ とが可能である。

[0007]

本発明の請求項4に記載の発明は、特に、カルボン酸が 蟻酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、蓚酸、コハク酸、マ ロン酸、アジピン酸、安息香酸、サリチル酸、pーニト ロ安息香酸、グルタル酸、アゼライン酸、エチレンジア ミン四酢酸、トリメチルアジピン酸、1,6ーデカンジ カルボン酸、1,7ーオクタンジカルボン酸、ブチルオ クタンジカルボン酸、セバシン酸より選ばれる一種以上 の化合物である構成としたものである。これにより、カ ルボン酸を用いることでアルミニウムの酸化皮膜の修復 性が向上し、水和劣化の抑制が可能となるという作用効 果を有する。さらに、分子量の小さい酸と大きい酸を併 用すれば、高電気伝導度化と高温安定化の両特性が優れ た電解液を得ることが可能となる。

[0008]

本発明の請求項5に記載の発明は、特に、無機酸が燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、硼酸、スルファミン酸より選ばれる一種以上の化合物である構成としたものである。これにより、無機酸を用いることで高電気伝導度化と高温安定化の両特性が優れた電解液となるという作用効果を有する。

[0009]

本発明の請求項6に記載の発明は、イソブチレンイソブレンラバー、エチレンプロピレンターポリマーおよびそれらの混合物よりなり、かつ任意の部位の硬度が65~100IRHD(国際ゴム硬さ単位)である封口材と、請求項1~5のいずれか一つに記載の電解コンデンサ駆動用電解液を備えた電解コンデンサというものである。この構成によれば、経時的な封止力低下が生じないので、高温下においてもリード線部からの水の透過を妨げることができ、特性変化を抑制できる信頼性の高いコンプンサを構成できるという作用効果を有する。また、封口材の少なくとも一部の硬度を75IRHD(国際に生じやすい封口面の外観変形を物理的な強度で抑制することができる。

[0010]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0011]

本発明の電解液は水を主溶媒としており、含有率は溶媒 中35~100重量%である。この範囲未満では電気伝 導度が低下し、比抵抗が増加する。

[0012]

本発明の電解液に混合される溶媒の例としては、アルコ ール類〔メタノール、エタノール、プロパノール、ブタ ノール、シクロブタノール、シクロヘキサノール、エチ レングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、 メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピ レングリコール〕等があげられる。また、非プロトン性 の有機溶媒としては、アミド系〔N-メチルホルムアミ ド、N, Nージメチルホルムアミド、Nーエチルホルム アミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルア セトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等]、ラク トン類 [α-バレロラクトン、γ-バレロラクトン等]、環状アミド系 [エチレンカーボネート、プロピレ ンカーボネート等〕、ニトリル系〔アセトニトリル 等〕、オキシド系 [ジメチルスルホキシド等] 、イミダ ゾリジノン系 [3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2- オン、1, 3- ジエチル-2- イミダゾリジノン、 1, 3-ジプロピルー2ーイミダゾリジノン、1-メチ ルー3-エチルー2-イミダゾリジノン、1,3,4-トリメチルー2ーイミダゾリジノン、1, 3, 4, 5ー テトラメチルー2ーイミダゾリジノン等]である。

[0013]

本発明の電解液に用いるアンモニウム化合物の例として は、ヒドロキシアンモニウム、ジヒドロキシアンモニウ ムなどである。

[0014]

本発明の電解液に用いるアミン化合物の例としては、一 級アミン類 [メチルアミン、エチルアミン、メタノール 50 アミン、エタノールアミン、ヒドロキシメチルアミノメ

30

タン、ジヒドロキシメチルアミノメタン、トリスヒドロ キシメチルアミノメタン、トリスヒドロキシエチルアミ ノメタン]、二級アミン類 [ジメチルアミン、ジエチル アミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン]、 三級アミン類〔トリメチルアミン、ジメチルエチルアミ ン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチ ルnープロピルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、 メチルエチルnープロピルアミン、メチルエチルイソプ ロピルアミン、ジエチルnープロピルアミン、ジエチル イソプロピルアミン、トリnープロピルアミン、トリイ ソプロピルアミン、トリnーブチルアミン、トリter t-ブチルアミンなど]、四級アンモニウム塩類〔テト ラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム]、 フェニル基含有アミン〔ジメチルフェニルアミン、メチ ルエチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミンな ど]である。

[0015]

本発明の電解液に用いるイミダゾリニウム化合物の例としては、1, 8 — ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセンー[7], [5] → [5]

[0016]

本発明の電解液に用いるピリジニウム化合物の例としては、1-メチルピリジニウム、1-エチルピリジニウム、1-メチルー3-エチルピリジニウムなどである。

[0017]

本発明の電解液に用いるカルボン酸の例としては、ポリカルボン酸(2~4価):脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、トリメチルアジピン酸、1,6ーデカンジカルボン酸、1,7ーオクタンジカルボン酸、5,6ーデカンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、エチレンジアミン二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,Nービス-2ーヒドロキシエチルグリシン:不飽和ポリカルボン酸、例

6

えばマレイン酸、フマル酸、イコタン酸〕;芳香族ポリ カルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタ ル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸;脂環式ポリカ ルボン酸 [例えばシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン 酸、シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等]、ヘキ サヒドロフタル酸:これらのポリカルボン酸のアルキル (炭素数1~3) もしくはニトロ置換体、例えばシトラ コン酸、ジメチルマレイン酸、ニトロフタル酸(3-二 トロフタル酸、4-ニトロフタル酸);および硫黄含有 10 ポリカルボン酸、例えばチオプロピオン酸;モノカルボ ン酸;脂肪族モノカルボン酸(炭素数1~30)〔飽和 モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪 酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプ リル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ス テアリン酸、ベヘン酸:不飽和モノカルボン酸、例えば アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸] ; 芳香族モノ カルボン酸、例えば安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p ーニトロ安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸;オキシカル ボン酸、例えばサリチル酸、マンデル酸、レゾルシン酸 などである。

[0018]

本発明の電解液は必要により、種々の添加剤を混合しても良い。添加剤としては、リン系化合物 [リン酸、リン酸エステルなど]、ホウ酸系化合物 [ホウ酸、ホウ酸と多糖類(マンニット、ソルビットなど)との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール(エチレングリコール、グリセリンなど)]との錯化合物、ニトロ化合物 [oーニトロフェノール、mーニトロフェノール、pーニトロフェノールなど]が挙げられる。これら添加剤を加えることで 電解液の火花電圧が上昇し好ましい場合がある。

[0019]

本発明の電解液における電解質の含有量は、電解液の重量に基づいて通常10~95重量%、好ましくは20~90重量%である。この範囲外では伝導度が著しく低下する。

[0020]

次に、本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

40 [0021]

(表1)および(表2)は本発明の実施例1~8および 比較例1~3の電解液の組成を示したものである。

[0022]

【表1】

	電解液組成	比抵抗	рН
	(括弧内の数値は重量%)	(Qcm)	(30℃)
実施例1	水(70)		
	エチレンク・リコール(15)		
	嫌酸アンモニウム(5)	18	8. 5
	アジ・ヒ・ン酸アンモニウム(6)	1	
	トリエタノールアミン(4)		
実施例2	水(60)		
	エチレング・リコール(20)		
	遊酸アンモニウム(5)	21	6. 4
	アジ・ピン酸アンモニウム(5)		
	1,6-デカンシ。カルホ、ン酸アンモニウム(8)		
- th tol 5	トリエチルアミン(4)		
実施例3	水(70)		
	エチレング・リコール (5) 鎌 砂 アンモニウム (8)		
	2 日 日 アンモーソム(6)	13	7. 1
	1,7=オソラング かんか ノ殴 ノンモニッム (3)		
	トリスヒト・ロキシメチルアミノメタン(3)		
実施例4	水(50)		
关地 两十	エチレング・リコール (35)		
	アジ・ピン酸アンモニウム(5)		
	トリノチルアシ・ヒ'ン酸(5)	40	6. 2
	次 亜 燥 酸 (3)		
	ヒト・ロキシアンモニウム(2)		
実施例5	水(70)		
	ク゚リセリン(5)		
	酢酸アンモニウム(10)	20	6.0
	アジ・ピン酸アンモニウム(5)	20	0.0
	グルタル酸(5)		
	シ・エタノールアミン(2)		ļ
実施例6	水(50)		
	エチレンク・リコール(25)		
	嫌酸アンモニウム(7)	28	6. 7
	アジ・ピン酸アンモニウム(10)		
	1,7-オクタンシ、カルホン酸アンモニウム(5)		
	1,2,3,4 ― テトラメチルイミタ・ソ・リニウム(3)		
実施例7	水(40)		
	エチレング・リコール (35)		1
	嫌酸アンモニウム(10)	33	7. 9
	プ・チルオクタンシ・カルホ・ン酸 アンモニウム(13)	1	1
of the following	水酸化カリウム(1)		
実施例8	水酸化カリウム(1) 水(70)		
実施例8	水酸化カリウム(1) 水(70) エチレンク・リコール(15)	22	6 5
実施例8	水酸化カリウム(1) 水(70)	22	6. 5

[0023]

【表2】

	電解液組成	比抵抗	рΗ
	(括弧内の数値は重量%)	(Ωcm)	(30℃)
比較例1	水(70) エチレンク・リコール(15) 鎌酸アンモニウム(5) アシ・ヒ^ン酸アンモニウム(6)	17	7. 0
比較例2	水(70) エチレンク・リコール(15) 嫌酸アンモニウム(5) アシ・ヒ・ン酸(6) トリエタノールアミン(0.5)	20	5. 5
比較例3	水(70) エチレンク・リコール(15) 鎌酸アンモニウム(5) アジ・ヒ・ン酸(6) トリエタノールアミン(10)	21	9. 3

[0024]

これら本発明の実施例1~8および比較例1~3の電解 液を使用してアルミ電解コンデンサ (定格電圧 6.3 V -静電容量1500μF、サイズ; φ10mm×L16 20 【0025】 mm)を作製した。封口ゴムには過酸化物過硫のブチル*

*ゴム (硬度: 75 I R H D) を使用した。高温高湿化で の試験として、高温105℃負荷における製品特性を (表3)に示す。

【表3】

	初期特性			105℃ 3000時間後		
	Cap	Tanδ	LC	ΔCap	Tan δ	LC
	[(μF)	(%)	(μA)	(%)	(%)	(µ A)
実施例1	1540	5.2	12	-18	5.5	11
実施例2	1565	5.8	11	-19	5.9	12
実施例3	1594	5.2	10	-19	5.5	12
実施例 4	1573	5.8	12	-20	6.1	11
実施例 5	1533	5.1	11	-18	5.4	10
実施例 6	1587	6.0	11	-22	6.2	13
実施例7	1535	6.1	11	-21	6.3	12
実施例8	1569	5.2	12	-19	5.5	11
比較例 1	1585	5.2	12	ガス発生にて500時間までに 全て安全弁開弁不具合発生		
比較例 2	1545	5.3	12	ガス発生にて500時間までに 全て安全弁開弁不具合発生		
比較例3	1557	5.3	11	ガス発生にて500時間までに 全て安全弁開弁不具合発生		

* 試験個数はいずれも10個である。

Cap: 静電容量

Tan δ:誘電損失の正接

LC:漏れ電流

Δ Cap: 静電容量の変化率

[0026]

(表3) の実施例1~8の試験結果から明らかなよう に、アンモニア以外の塩基成分を添加することで、30 ℃での電解液のpHを6.0~8.5に調整した電解液 50 の場合、高温での静電容量変化が小さく、製品L寸法の

変化も小さい。

[0027]

【発明の効果】

本発明では、水を主溶媒とし、電解質の酸成分をカルボン酸および/または無機酸とし、塩基成分をアンモニアとした電解コンデンサ駆動用電解液において、アンモニア以外の塩基性化合物を添加することにより30℃での電解液のpHを6.0~8.5に制御することで、高温

環境下でアンモニアの蒸散にともなう電解液の酸性化に よってアルミニウムの溶解反応を抑制することが可能と なる。これにより高温寿命性能と低インピーダンス性能 を有するアルミニウム電解コンデンサを構成することが 可能となるものである。

12

フロントページの続き

(72)発明者 長柄 久雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.